

博士学位論文審査要旨

2012年2月13日

論文題目： 燃料電池およびその燃料改質技術とシステム技術に関する研究

学位申請者： 篠木 俊雄

審査委員：

主査： 工学研究科 教授 平田 勝哉

副査： 工学研究科 教授 千田 二郎

副査： 理工学部 准教授 舟木 治郎

要 旨：

現在、化石燃料の大量消費に対する環境保全策、すなわち、窒素酸化物 NO_x や硫黄酸化物 SO_x などによる大気汚染防止や地球温暖化に対する二酸化炭素排出削減という観点から、地球に優しい高効率なエネルギー変換装置として燃料電池発電システムが注目され、実用化に向けた開発が進められている。燃料電池は、電解質の種類によって様々なタイプに区分されるが、それぞれ適用対象が異なっている。その中でも、取り扱いがし易い低温動作の固体高分子型燃料電池(PEFC)は、1kW 級家庭用コージェネレーションをターゲットとしたシステムが2009年より販売開始されている。しかし、回収熱のさらなる有効利用を図るには動作温度の向上が課題である。一方、分散電源から大規模発電として期待される熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)は、米国メーカーが、世界規模で商用試験を実施しているものの、まだまだ、技術面での成熟度が高くなく、研究課題が山積している状況である。

本論文では、燃料電池発電システムに共通の課題である水素生成のための燃料改質技術を取り上げ、改質器の熱解析ならびに動特性解析を実施し、燃料電池向け改質器に必要な設計指針を提案した。また、燃料の多様化を目指し、ドデカンならびにエタノールの燃料改質反応の基礎研究成果をまとめて、実用化への見通しを示した。そして、改質技術を応用して、高温型燃料電池に適用可能な内部改質方式についての研究を行い、改質による吸熱反応を利用したスタック冷却技術をまとめ、燃料電池の高効率化への方向性を示した。一方、熔融炭酸塩型燃料電池に固有な炭酸ガス循環に着目し、炭酸ガス回収方法の課題を明らかにするとともに、システム全体の見地からスタックの最適運転条件を提案し、また、大規模発電の基本モジュールとなる200kW 級MCFCパイロットプラントを開発して、それを実証した。さらに、開発が先行する固体高分子型燃料電池(PEFC)について、動作温度のアップを図るためのセル電極構造、セル温度分布形成およびスタック構造の開発を行い、その要素開発技術を明らかにするとともに、1kW スタック試験でそれらの成果を実証した。また、要素技術を統合した灯油燃料10kW システムを開発して、システムとしての実証も行った。これら成果は、燃料電池発電システムの燃料改質技術の設計基準の確立ならびに大規模発電用から小型コージェネレーション用を対象とした燃料電池の効率向上をもたらすことができ、社会的要請であるエネルギー資源の有効利用等の観点から極めて有益で、社会に大きな貢献をもたらすものである。

以上、本論文は、燃料電池およびその改質技術とシステム技術に関する先駆的かつ実用的な研究であり、これらの成果はこの分野の発展に多大なる貢献をなすものである。よって、本論文は、博士(工学)(同志社大学)の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

学力確認結果の要旨

2012年2月13日

論文題目： 燃料電池およびその燃料改質技術とシステム技術に関する研究

学位申請者： 篠木 俊雄

審査委員：

主査： 工学研究科 教授 平田 勝哉

副査： 工学研究科 教授 千田 二郎

副査： 理工学部 准教授 舟木 治郎

要 旨：

本論文提出者は、同志社大学大学院工学研究科博士課程（前期課程）を修了している。本論文の主たる内容については、日本機械学会論文集B編に3編（Vol. 77, No. 776, pp. 939-943 (2011); Vol. 76, No. 763, pp. 412-414 (2010); Vol. 74, No. 744, pp. 1673-1678 (2008)), および、Journal of Power & Energy Systems に1編（Vol. 5, No. 3, pp. 218-228 (2011)), JSME International Journal Series Bに1編（Vol. 41, No. 3, pp. 691-696 (1998)), IEEE Transactions on Energy Conversion に2編（Vol. 10, No. 4, pp. 722-729 (1995); Vol. 8, No. 1, pp. 26-32 (1993)) が掲載され十分な評価を受けている。2012年1月21日に13時より学術講演会が開かれ、種々の質疑討論が行われたが、提出者の説明により、十分な理解が得られた。講演会終了後、審査委員により学位論文に関連した諸問題につき口頭試問を実施した結果、十分な専門分野に関する学力を有することが確認できた。提出者は、英語による論文発表等も行っており、十分な語学能力を有すると認められる。以上のことから、本学位申請者の専門分野に関する学力ならびに語学力は十分なものであると認める。

博士學位論文要旨

論文題目： 燃料電池およびその燃料改質技術とシステム技術に関する研究

氏名： 篠木 俊雄

要旨：

現在、化石燃料の大量消費に対する環境保全策、すなわち、窒素酸化物 NO_x や硫黄酸化物 SO_x などによる大気汚染防止や地球温暖化に対する二酸化炭素排出削減という観点から、地球に優しい高効率なエネルギー変換装置として燃料電池発電システムが注目され、実用化に向けた開発が進められている。燃料電池は、電解質の種類によって様々なタイプに区分されるが、それぞれ適用対象が異なっている。その中でも、取り扱いがし易い低温動作の固体高分子型燃料電池 (PEFC) は、1kW 級家庭用コージェネレーションをターゲットとしたシステムが 2009 年より販売開始されている。しかし、回収熱のさらなる有効利用を図るには動作温度の向上が課題である。一方、分散電源から大規模発電として期待される熔融炭酸塩型燃料電池 (MCFC) は、米国メーカが、世界規模で商用試験を実施しているものの、まだまだ、技術面での成熟度が高くなく、研究課題が山積している状況である。

本論文では、燃料電池発電システムに共通の課題である水素生成のための燃料改質技術を取り上げ、改質器の熱解析ならびに動特性解析を実施し、燃料電池向け改質器に必要な設計指針を提案した。また、燃料の多様化を目指し、ドデカンならびにエタノールの燃料改質反応の基礎研究成果をまとめて、実用化への見通しを示した。そして、改質技術を応用し、高温型燃料電池に適用可能な内部改質方式についての研究を行い、改質による吸熱反応を利用したスタック冷却技術をまとめ、燃料電池の高効率化への方向性を示した。一方、熔融炭酸塩型燃料電池に固有な炭酸ガス循環に着目し、炭酸ガス回収方法の課題を明らかにするとともに、システム全体の見地からスタックの最適運転条件を提案し、また、大規模発電の基本モジュールとなる 200kW 級 MCFC パイロットプラントを開発して、それを実証した。さらに、開発が先行する固体高分子型燃料電池 (PEFC) について、動作温度のアップを図るためのセル電極構造、セル温度分布形成およびスタック構造の開発を行い、その要素開発技術を明らかにするとともに、1kW スタック試験でそれらの成果を実証した。また、要素技術を統合した灯油燃料 10kW システムを開発して、システムとしての実証も行った。

第一章では、本研究の背景および研究目的ならびに必要性について述べた。

第二章では、炭化水素系燃料から燃料電池の反応に必要な水素を生成する改質器について、熱解析ならびに実験的研究を行った結果について述べた。

まず、メタンを主成分とする天然ガスの水蒸気改質反応を想定した改質器の熱解析を行い、モデル解析結果と実測データがよく一致することを確認した。これを用いて、燃料ガス供給方法の設計指針を明らかにするとともに、燃焼ガス部では、輻射を利用したバッファ空間が改質反応の均一化に有効な構造であることを明らかにした。

次に、燃料電池の特長である負荷応答に対する改質器の動特性解析を行うために、初期定常値を、改質反応率を基準とするメッシュで収束計算を行い、その後、メッシュ距離を固定して非定常計算をする手法を開発した。これを適用して、改質器の動特性を求めた結果、燃料ガスの増減に対して改質器から排出される温度変化はそれぞれ異なる時定数を有することを明らかにし、燃料電池のシステム制御方法への課題を明確化した。

さらに、Ru 触媒を用いて、灯油燃料を想定したドデカン改質の要素研究を行った結果、熱平衡理論に基づくガス組成の計算結果と実験値がよく一致した。十分な改質反応条件は、改質温度 $\geq 800\text{K}$ 、スチーム・カーボン比 ≈ 4.0 、液空間速度 ≈ 0.33 の条件で、ドデカンの転化率は 90% 以上になることを示した。

そして、Cu/ZnO/Al₂O₃触媒を用いて、エタノールを燃料とする改質反応の要素研究を行った。反応式を仮定し、その熱平衡理論に基づくガス組成を求めた結果と実験値がよく一致した。その結果、改質反応温度は比較的低温である≒470℃で改質可能であることを明らかにした。

第三章では、水素生成を行う改質反応を燃料電池スタック本体と一体構造で実施することで、より高効率化が図れる内部改質技術について、熔融炭酸塩型燃料電池を例に、内部改質による電池の冷却技術の観点から述べた。

まず、アノード流路に改質触媒を配置した直接内部改質 30kW スタックと、セル間に平板の改質器を挿入した第一改質領域とアノード流路に触媒を配置した第二改質領域で構成される改良内部改質 10kW スタックを開発し、その運転評価を実施した。改良内部改質の第一改質領域の触媒配置を、電池の発熱分布にマッチングさせることにより、セルの温度分布が理想的な一次元分布になり、動作温度が 28℃向上し、そして、冷却効率が改善された結果、セル電圧が 0.012V 向上することを明らかにした。

次に、さらなる冷却性能の向上を目指し、アノードとカソードが対向流型のセルを開発して、性能評価した結果、内部改質の吸熱反応によって、電池発熱の 56%を除去していることを示した。これは、セル面内の発熱分布と触媒配置の適正化による改質反応分布がマッチングしているためであり、これによって、動作温度の向上と酸化ガス分圧の上昇によるセル電圧向上と補機動力の低減が図れることを明らかにした。さらに、冷却用のカソードガスリサイクルを持たない新しいシステムが構築可能であることを示した。

第四章では、熔融炭酸塩型燃料電池の固有のフロー構成となる炭酸ガスの回収・循環技術について、システム技術ならびに運転評価方法という視点から検討した結果を述べた。

まず、アノード排ガスから圧カスイング吸着による炭酸ガス回収・循環システムを構築し、30kW 級 MCFC システムに組み込んで検証した結果、圧力変動の少ない連続安定運転が可能であることを示した。しかし、補機動力が大きく、システムとしての発電効率が大幅に低下するという課題があることを明らかにした。

次に、触媒燃焼器を用いた炭酸ガス回収システムの検証を行った結果、炭酸ガスの自立運転を実現することに成功し、その間、スタックも安定動作することを実証した。さらにこの条件での最も高いスタック性能が得られる運転条件を見出した。また、混合拡散モデルに基づく特性予想式を導出し、実験結果とよく一致することを示した。

さらに、大規模発電システムの単位モジュールとなる 200kW 級 MCFC パイロットプラントを構築し、混合拡散モデルの予測式の妥当性を検証した結果、実験値とよく一致し、MCFC システムの特性予測に有用であることを示した。また、スタック全体の熱収支を求め、改良内部改質の第一改質領域である平板改質器をセル積層方向に挿入する位置と放熱の関係を定量的に明らかにした。

第五章では、低温小型として注目されている固体高分子型燃料電池を取り上げ、高温低加湿対応の電池技術ならびに灯油を燃料とした 10kW 級システムの運転評価結果を述べた。

まず、電極部の触媒層中の電解質と保水性の関係を明らかにし、低加湿から飽和加湿までの広い範囲で高い性能が得られる 85℃動作に対応した触媒構造の設計法を明らかにした。また、カソード触媒層に耐酸化性の強い黒鉛化カーボンと PtCo を合わせた電極を開発し、20,000hr 経過後も触媒有効表面積が初期の 73%以上維持できることを確認し、高耐久化の見通しを得た。そして、高勾配一次元温度分布を形成するセパレータを開発し、動作温度アップに伴うセル面内の低加湿化に対して、相対湿度の向上を実現した。さらに、MEA(膜・電極接合体)の機能を分担させるスタック構造を開発し、これらを統合した 1kW スタックで検証した結果、85℃動作で平均セル電圧 0.74V、電圧低下率 1.9mV/1000hr@250mA/cm² が得られ、いずれも開発目標を達成し、PEFC スタックから発生する排熱の有効利用への見通しを得た。

次に、これまでの要素技術を展開して、灯油燃料の 10kW 級 PEFC システムを構築した。改質器は、改質器効率=73%LHV、改質率≧97%、残存 CO 濃度≦1ppm と、高い性能が得られていることを確認した。システム試験を実施した結果、発電効率≧35%LHV、熱回収効率≧54%LHV が得られ、定置用コージェネレーションシステムとして満足できる性能が得られた。今後は低コスト化技術がキーになると考える。

これら成果は、燃料電池発電システムの燃料改質技術の設計基準の確立ならびに大規模発電用から小型コージェネレーション用を対象とした燃料電池の効率向上をもたらすことができ、社会的要請であるエネルギー資源の有効利用等の観点から極めて有益で、社会に大きな貢献をもたらすものと確信している。